

중소기업 기술혁신개발사업
최종보고서

환경친화적이며 인체에 안전한 난연 코팅기술 개발

2004년 4월 16일

주 관 기 업 : (주)유진텍이집일

제 출 문

중소기업청장 귀하

본 보고서를 "환경친화적이며 인체에 안전한 난연 코팅기술 개발에
관한 중소기업기술혁신개발사업"(개발기간 : 2003. 3. ~ 2004. 2.)
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004. 4. 16.

주관기업 : (주)유진텍21 하진현 · 하진욱 (인)

과제책임자 : 하진욱

연 구 원 : 조승현

" : 홍지녀

" : 김진향

" : 김성훈

" : 서연주

요 약 서 (초 록)					
과 제 명	환경친화적이며 인체에 안전한 난연 코팅기술 개발				
주 관 기 업	(주)유진텍21		과제책임자	하 진 옥	
개 발 기 간	2003. 4. ~ 2004. 3. (12월)				
총개발사업비 (천원)	정부출연금		56,920	계	91,920
	기업부담금	현금	15,000		
		현물	20,000		
	위탁연구기관 현물		-		
참여기업	-				
위탁연구기관	-				
주요기술용어 (6~10개)	환경친화적, 난연, 코팅, 인체 안전성, 표면코팅, 저독성				
<p>1. 기술개발목표</p> <p>환경친화적이며 인체 안전한 난연 코팅액 및 코팅 기술 개발이며, 연구 결과를 통하여 시제품 개발 및 1건의 국제특허(PCT) 출원을 계획하고 있다.</p> <p>2. 기술개발의 목적 및 중요성</p> <p>최근 환경보호단체의 난연 재료 사용에 따른 환경오염의 심각성 및 인체 유해성에 대한 자료가 자주 발표됨에 따라 전 세계적으로 난연 재료의 사용범위와 사용규제가 매우 강화되고 있는 실정이다. 최근 연구는 단순한 난연성만이 아닌 저독성, 저부식성, 저발연성 등 환경적 측면과 인체의 안정성이 강조된 제품 개발에 초점이 맞추어지고 있다. 선진국과의 경쟁력을 향상하기 위하여 국내에서도 이러한 시대적 흐름에 부응할 수 있는 환경 친화적이며 인체 안정성을 보유한 난연 재료 및 난연화 방법에 대한 개발이 필요한 시기이다.</p> <p>본 연구에서 시도하는 방법은 소재의 표면에 난연성 물질을 코팅하는 방식으로 소재의 가공이 완료된 후 소재의 표면에 난연성 물질을 코팅액으로 배합하여 박막으로 코팅함으로써 난연성을 부여하는 기술로 소재의 제약 없이 다양한 소재에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 이 기술은 다량의 난연성 물질을 첨가하는 컴파운딩 방식에 비하여 소량의 난연성 물질을 사용(코팅액 배합시 소재의 양 대비 10 ~ 20%첨가)하기 때문에 환경오염원의 배출을 최소화 할 수 있으며, 소재와의 상용성에 상관없이 원하는 난연성 물질을 선정 적요할 수 있는 환경친화적 청정기술이라 할 수 있다.</p>					

3. 기술개발의 내용 및 범위

(1) 인체 안전한 난연 화합물 선정

(2) 난연 코팅액의 배합 및 특성 고찰 연구

- ▶ 바인더(수지) 선정
- ▶ 경화제 및 경화조건 선정
- ▶ 최적 배합 비율의 선정

(3) 플라스틱 표면코팅의 연구

- ▶ 코팅액 배합과 코팅방법 및 조건 선정
- ▶ 코팅성 측정 : wetting, migration
- ▶ 코팅층 도막의 물리적 성질 측정 : 난연성, 표면 경도, 부착력, 내후성 등

(4) 시제품 성능 테스트

- ▶ 난연성 테스트(각 기재 규정)
- ▶ 환경오염물질 배출 테스트
- ▶ 인체 안전성 평가

4. 기술개발 결과

- 출원명 : "FLAME RETARDANT COATING COMPOSITION AND METHOD OF PREPARING THE SAME", 출원번호 PCT/KR03/00757
- 방염제 형식승인서
형식승인번호 : 영 04-3

5. 기대효과

본 기술개발 완료시 원가절감, 생산성증대 및 품질향상 효과가 매우 클 것으로 판단된다. 특히, 기존의 기술을 완전히 탈피한 신기술 개발을 통하여 선진국과의 기술경쟁을 할 수 있는 첨단기술력 확보가 가능, 수출증대에도 크게 기여하리라 본다.

국내 코팅시장은 매년 150% 이상의 꾸준한 성장세를 보이고 있어 향후 몇 년 동안은 큰 폭의 성장을 이룰 것이라는 관련업계의 전망이다. 이러한 국내의 현실을 감안할 때, 본 연구에서 개발하고자 하는 '난연 코팅기술'에 관한 사업화 전망은 매우 밝다고 본다.

현재 인테리어용 PVC필름의 경우 생산업체와 라인테스트 및 사업성 검토 단계이며, 한국소방검정공사에서 형식승인을 받은 상태이다.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구 배경 및 필요성	1
제 2 장 본 론	3
제 1 절 난연제 개요	3
1. 화재의 일반적인 형태	3
2. 난연제의 정의 및 난연화 방법	4
3. 난연제의 분류와 난연 메커니즘	5
제 2 절 실험 방법	12
1. XLPE 케이블 난연화	12
2. 인테리어용 PVC 필름 난연화	20
제 3 절 실험 결과	23
1. XLPE 케이블 연소 테스트	23
2. 인테리어용 PVC 필름 연소 테스트	29
제 3 장 결 론	32

제 1장 서론

제 1절 연구 배경 및 필요성

1960년대 후반부터 선진국을 중심으로 일어난 대단위 건축 붐에 동반하여 건축자재를 화재로부터 보호하기 위하여 난연 재료 개발에 관한 연구가 시작되었다. 초창기 연구는 환경오염이나 인체의 유해성을 고려하지 않은 난연성이 우수한 재료 개발에 집중되었다. 그러나 최근 환경보호단체의 난연 재료 사용에 따른 환경오염의 심각성 및 인체 유해성에 대한 자료가 자주 발표됨에 따라 전 세계적으로 난연 재료의 사용 범위의 사용규제가 매우 강화되고 있는 실정이다. 이러한 이유로 선진국의 난연 재료 개발에 관한 최근 연구는 단순한 난연성만이 아닌 저독성, 저부식성, 저발연성 등 환경적 측면과 인체의 안전성이 강조된 제품 개발에 초점이 맞추어지고 있다.

선진국과의 경쟁력을 향상하기 위하여 국내에서도 이러한 시대적 흐름에 부응할 수 있는 환경 친화적이며 인체 안전성을 보유한 난연 재료 및 난연화 방법에 대한 개발이 필요한 시기이다.

난연 소재개발의 초창기부터 현재까지 연구동향을 정리해 보면 크게 4부분으로 정리 할 수 있다. 첫째 소재 자체의 분자구조를 변경하여 내열성이 우수한 소재를 개발하는 방법, 둘째 난연성 물질을 소재에 화학적으로 결합한 반응형 난연제 개발 방법, 셋째 난연성 물질을 소재에 물리적으로 첨가한 첨가형 난연제 개발 방법, 넷째 소재의 표면에 난연성 물질을 박막으로 코팅함으로써 난연성을 증진하는 방법 등이 있다. 상기의 기술 중 세 번째 첨가형 난연제 개발이 기술개발의 용이함 때문에 현재 까지 국내·외적으로 가장 많이 사용되고 있는 기술이며, 이를 '컴파운딩(Compounding)'이라고도 한다. 그러나 이 방식은 소재의 난연성을 향상시키기 위하여 다량의 난연성 물질을 첨가(소재 가공시 소재의 양 대비 50 ~ 80% 첨가)해야 하며, 소재와의 상용성에 따라 불량률 또한 많이 발생하고 있다. 컴파운딩 방식에 의한 방법은 소재의 난연성은 우수하나 소재 연소시 환경오염물질의 배출량도 증가하여 심각한 환경오염을 유발하고 있다.

본 연구에서 시도하는 방법은 소재의 표면에 난연성 물질을 코팅하는 방식으로 소재의 가공이 완료된 후 소재의 표면에 난연성 물질을 코팅액으로 배합하여 박막으로 코팅함으로써 난연성을 부여하는 기술로 소재의 제약 없이 다양한 소재에 적용이 가능하다는 장점이 있다.

또한 이 기술은 다량의 난연성 물질을 첨가하는 컴파운딩 방식에 비하여 소량의 난연성 물질을 사용(코팅액 배합시 소재의 양 대비 10 ~ 20%첨가)하기 때문에 환경

오염원의 배출을 최소화 할 수 있으며, 소재와의 상용성에 상관없이 원하는 난연성 물질을 선정 적요할 수 있는 환경친화적 청정기술이라 할 수 있다.

이러한 이유로 환경규제가 심한 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 표면코팅 기술과 함께 환경친화적이며 인체 안전한 난연제 개발에 박차를 가하고 있다.

본 연구에서 개발하고자 하는 난연 코팅기술은 현재까지 국내·외적으로 가장 많이 사용되고 있는 '컴파운드 방식'을 완전히 탈피한 신기술로 인체에 안전한 유·무기계 난연제(인계, 수산화마그네슘 등)를 사용하여 코팅에 용융함으로써 인체 안정성 확보 및 환경오염을 최소화할 수 있는 환경친화적 기술이다.

제

제

1.

는
질을
화기

있으
로
다.
무염
가연
않이
다.

제 2장 본 론

제 1절 난연제 개요

1. 화재의 일반적인 형태

가연성 물질은 열에 의해 분해가스와 분해 잔류물로 분해되며 열분해 발생 가스는 유염 연소, 분해 잔류물은 무염 연소를 한다. 그 때 발생된 열에너지는 가연성 물질을 열분해하는 사이클을 형성해서 완전히 연소한다. 이 사이클의 일부를 없애면 소화가 된다. 먼저 가연성 물질의 연소 형태를 알아보면 다음 Figure 1과 같다.

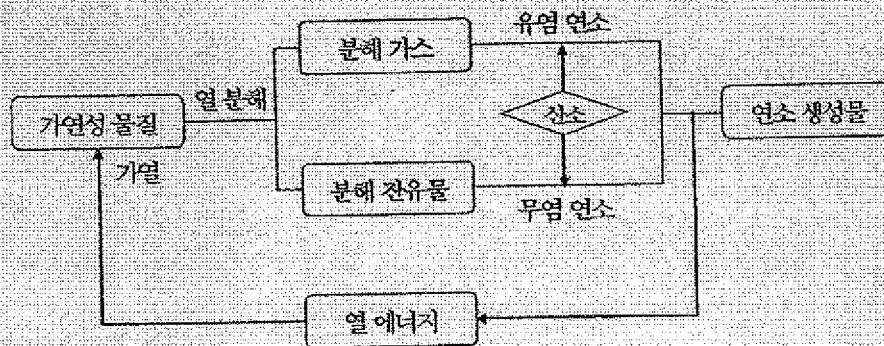


Figure 1. 가연성 물질의 연소 형태.

화재는 일정한 속도로 확대되는 것이 아니고 상기 Figure 2에서와 같이 유도기가 있으며 이것을 넘어서면 급격한 연소 확대현상 (flash over)이 일어나며, 유도기를 경계로 하여 화염이 확대되며 열, 연기, 유독가스가 방출되고 산소의 소비가 급증하게 된다. 이 flash over 현상은 Figure 1에서 본다면 가연성 물질의 열 분해 단계와 유염, 무염 연소 단계와의 경계에 해당하는 것이라고 생각된다. 그러므로 Figure 2와 같이 가연물을 난연 처리하면 유도기는 길어지게 되고 flash over 현상도 비교적 평탄한 모양이 된다. 불연제를 많이 사용하면 유도기와 flash over 현상은 명확하게 되지 않는다.

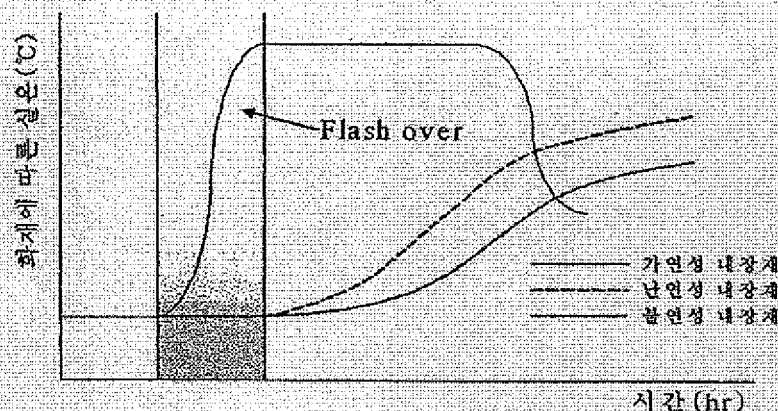


Figure 2. 실내에서의 화재 성장 모델.

2. 난연제의 정의 및 난연화 방법

플라스틱의 난연화 방법은 크게 네 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로는 분자 구조 변경을 통해 내열성 플라스틱을 제조하는 것으로 CPE, PVC 등이 이에 속한다. 두 번째는 난연 성분의 물질을 플라스틱 내에 화학적으로 결합시키는 방법(반응형 난연제)이고, 세 번째는 난연제를 플라스틱에 물리적으로 첨가하는 방법(첨가형 난연제)이다. 네 번째로는 기타 난연제 코팅 또는 페이팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통하여 내열성을 향상시키는 방법 등이 있다.

Table 1. 플라스틱 난연방법

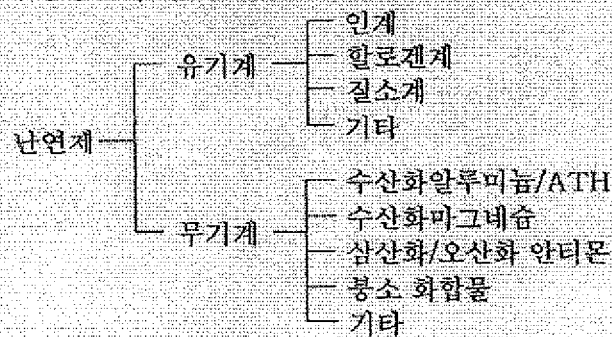
종 류	방 법	난연제의 종류
냉 각	흡열반응 등에 의한 주변온도를 떨어뜨려 연소를 억제시키는 방법	수산화알루미늄 수산화마그네슘
보호막형성	가연성물질 가연성기체, 산소, 열 등과 접촉하지 못하도록 고체나 기체로 응축시켜 연소반응 지연	인화합물
가연성분 회식	연소시 불연성 중질가스를 생성시켜 연소를 진행시키는 가스들끼리의 반응을 억제시킴으로써 소화작용	수산화알루미늄 수산화마그네슘 삼산화안티몬
활성라디칼 흡수	연소반응에 참가하는 H, OH 와 같은 라디칼을 난연제가 흡수해서 연소반응을 억제	할로겐계 화합물

플라스틱의 연소과정에서 난연제는 물리·화학적 방법으로 연소를 억제하거나 완화시키는 효과를 나타낸다. 이는 가열·분해·발열 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 가능하며 그 방법은 Table 1과 같다.

3. 난연제의 분류와 난연 메커니즘

일반적으로 사용되고 있는 난연제는 크게 첨가형과 반응형으로 분류되고 Figure 3의 분류와 같이 세분화시킬 수 있다. 첨가형 난연제는 위에서 언급했듯이 난연 성분 물질을 플라스틱에 물리적으로 혼합, 첨가, 분산하여 난연 효과를 얻는 것으로 주로 열가소성 플라스틱에 이용된다. 반면에 반응형 난연제는 분자 내에 관능기를 가지고 화학적으로 반응하는 타입으로 외부조건에 크게 영향을 받지 않고, blooming 현상도 없이 난연성을 지속시키는 난연제로써 앞으로 집중 연구되어야 할 분야이다.

· 구성성분에 의한 분류



· 사용법에 의한 분류

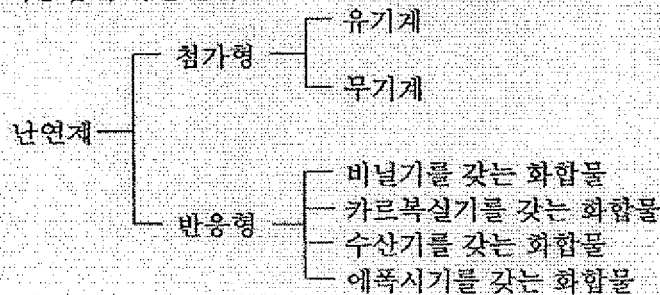
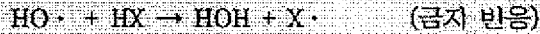


Figure 3. 난연제의 일반적인 분류.

가. 할로젠 (Halogen) 계 난연제

할로젠계 난연제는 연소의 추진역할을 하는 활성라디칼인 $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 을 할로젠 화합물인 HX 가 연소과정에서 포착함으로써 그 난연 효과를 발휘한다. 또한 HX 는 불활성가스를 발생시킴으로써 가연성가스를 희석시키고 산소도 차단하는 효과를 가진다. 할로젠계 난연제의 반응 메커니즘은 다음과 같다.

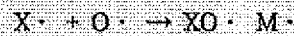
① 연쇄반응의 정지



② 활성라디칼($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$)의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지



③ 불연성 가스를 발생, O_2 희석 및 차단



할로젠 원소 중 요오드(I)는 라디칼 포착제로서의 효과가 할로젠 원소 중 가장 우수하지만 가격이 비싸고 내열성 및 내광성이 부족하여 사용되지 않고 있으며, 불소(F)는 라디칼 포착제로서 효과를 거의 나타내지 못한다. 이에 반하여 브롬(Br)은 효과적으로 라디칼을 제거하는 능력을 가지고 있어 할로젠 난연제 중 가장 많이 사용되고 있다. 염소(Cl)는 브롬에 비해 라디칼 트랩 효과는 조금 떨어진다.

중합체가 연소하여 분해 될 경우 자유롭고 높은 반응성을 가진 라디칼(radical)이 기체 상태에서 만들어지므로 화재의 전파에 큰 역할을 하게 된다. 할로젠 난연제는 기체상에서 라디칼을 포착함으로써 난연 효과를 나타낸다. 하지만 이 때 발생하는 할로젠 가스는 금형 및 전선 등의 금속을 부식시켜 base polymer나 장비에 치명적인 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라 인체에도 유해하다. 브롬화 및 염화 난연제는 일반적으로 삼산화 안티몬과 결합하여 사용되는데, 그 이유는 삼산화 안티몬과 할로젠의 시너지효과 때문이다. 삼산화 안티몬은 할로젠을 포함하고 있는 PVC, CPE와 같은 기재에 사용됨으로써 큰 난연 상승작용을 증가시키는 데에도 이용된다.

나. 인계 (Phosphorus) 난연제

인계 난연제는 최근 전기·전자 제품, 가구 등의 규제 동향, 유럽 등지에서의 발암성 물질인 다이옥신(Dioxin), 퓨란(furan)의 문제 등과 함께 비할로젠화, 저발연화

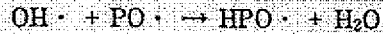
의 요구에 부응하는 난연제로서 무기계와 함께 주목받고 있다.

Table 2. 인계 난연제의 종류와 용도

구 분	화 학 명	용 도
인산에스테르	TPP (Triphenyl phosphate)	페놀수지, PP, ABS, 엔플라콘
	TXP (Trixylenyl phosphate)	가소제용
	TCP (Tricresyl phosphate)	가소제용, 페놀수지, PVC
	REOFOS (Trisophtenyl phosphate)	PVC, 페놀수지
할로겐 인산에스테르	TCEP (Tris-Chloroethylphosphate)	PU form, polyester
	TCPP (Tris-Chloropropylphosphate)	PU
비할로겐 촉합 인계 난연제	CR-733S Resorcinol di-phosphate	PVC, cellulosics, 합성고무, 페놀수지, 에폭시, polyester
	CR-741 Aromatic polyphosphate	엔플라콘, 합성섬유 등
	CR-747 Aromatic polyphosphate	엔플라콘, 합성섬유
	PX-200 Aromatic polyphosphate	엔플라콘
	Fyrolflex RDP	PC, ABS
	polyphosphoric acid Ammonium	합성수지, 전선, 도료, 점착제,
적안계	Red Phosphorous	전선, 에폭시

인계 난연제는 기상에서 보다 고상 및 액상에서 난연 효과가 크다. 인 화합물은 열분해 할 때 일산화탄소(CO)나 이산화탄소(CO₂)보다 탄소를 형성시키는 반응을 촉진시키며 연소물질 표면에 탄화막(Carbonaceous Layer)을 형성하여 산소의 접근을 저지함으로써 탄소의 기화를 억제한다. 특히 인계 난연제는 고분자내의 산소원소와 반응하여 탈수소화 함으로서 난연 효과를 발휘하기 때문에 산소원소를 함유한 고분자에서 효과적으로 난연 역할을 한다. 인계 난연제의 열분해 메커니즘을 아래에 간단하게 나타내었다.





이와 같이 인계 난연제는 열분해에 의해 인산과 폴리인산은 에스테르화 및 탈수소 반응에 의해 Char를 생성하고 이 Char는 산소와 열을 차단함으로써 난연 효과를 발휘한다. 여기에 더해서 인산의 분해에 의해 $\text{HPO}_2 \cdot$ 와 $\text{PO} \cdot$ 등의 라디칼이 생성되는데, 이들은 활성라디칼인 $\text{OH} \cdot$ 와 $\text{H} \cdot$ 를 안정화시키는 역할을 한다. 할로겐계 난연제가 기체상태에서 난연 효과를 발휘하는 것과는 다르게 인계 난연제는 주로 고체상태로서 난연작용을 유도한다. 이런 이유로 인계 난연제와 할로겐계 난연제를 각각 단독으로 사용하기보다는 함께 사용함으로써 난연 상승효과를 얻을 수 있다.

다. 무기계 난연제

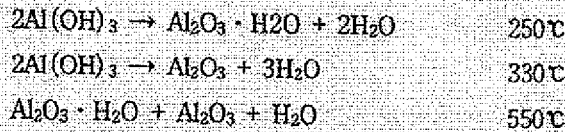
무기계 난연제는 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 산화주석, 지루코늄(Zr) 화합물, 붕산염, 폴리인산암모늄, 폴리브덴화합물 등을 들 수 있고 Table 3과 같이 분류 할 수 있다.

Table 3. 무기계 난연제의 종류와 용도

구 분	성 분	용 도
수산화알루미늄	$\text{Al}(\text{OH})_3$	불포화폴리에스터, 에폭시, 페놀, PU
수산화마그네슘	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	폴리올레핀, 나일론, PVC
붕산아연	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	PVC, CPE, 각종수지
몰리브덴화합물	$\text{MoO}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$	
삼산화/오산화안티몬	$\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}_2\text{O}_5$	난연소재/PCB판(sol type, PVC, PET)

(1) 수산화 금속화합물

난연제 중에서 연소 가스를 억제하면서 연소점의 열을 낮추어 연소 가스를 억제하는 난연제로는 수산화 금속화합물인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 있다. 이들은 연소시 H_2O 를 발생하여 수증기로 변하면서 연소성가스를 희석시키며 연소점 주위의 온도를 낮추어 연소 현상을 억제한다. 난연제 중 사용량이 가장 많은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 250℃, 330℃, 550℃의 세 점에서 다음과 같은 열분해 거동을 나타내며, 470cal/g의 흡열량에 의해 난연 효과를 크게 나타낸다.



또한 수산화금속화합물의 난연 효과는 입자크기가 작을수록 크며, 현재 평균입자의 크기가 0.6 μm 까지 판매되고, 최소 0.3 μm 까지 제조 가능한 상태이다. 하지만 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 약 180 $^\circ\text{C}$ 에서 분해반응이 일어나므로 플라스틱의 가공온도에서 분해되어서 발포를 일으키기 쉬운 문제를 가지고 있다. 그러나 이 문제는 기본적으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 결정구조에 의존하기 때문에 대폭적인 향상은 어렵지만 입자경, 입도 분포, 불순물 Na_2O 의 감량 등으로 개량타입이 개발되고 있다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 열분해온도가 높아 플라스틱 가공시 안정적으로 사용되는 난연제이다. 연소가스 억제 및 난연 메커니즘은 다음과 같다.



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 위의 같이 탈수 반응에 의해서 난연 효과를 나타낸다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 단점인 낮은 탈수개시온도에 비해, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 분해개시온도가 250 $^\circ\text{C}$ 이상으로 플라스틱의 가공온도에서 안정적이다. 또한 적인, Zinc-broate, 그리고 카본블랙과 병용하여 사용하면 난연의 상승효과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

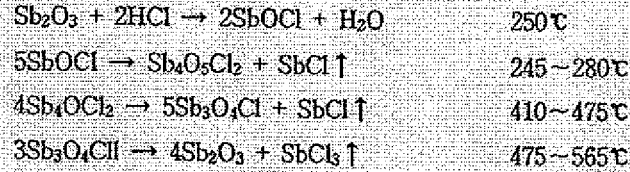
$\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 아래와 같이 난연 효과에서 차이가 있으므로, 양자를 병용하여 사용하는 것이 바람직하다. 그리고 원가절감 차원에서 수산화 금속화합물의 첨가량의 감량연구도 지속적으로 이루어져야 한다.

- | | |
|--------------------|---|
| (a) 재료 온도 상승의 억제효과 | : $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (b) 표면 발산 열량의 저하효과 | : $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (c) 발화점 상승효과(소량배합) | : $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (d) 발화점 상승효과(다량배합) | : $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (e) 발화시간 연장효과 | : $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (f) 산소지수 상승효과 | : $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| (g) 탄화축진 효과 | : $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ |

(2) 기타 난연제

앞에서 설명한 바와 같이 인티몬계 난연제는 주로 할로젠계 난연제와 병용하여 사용하거나 할로젠을 포함하고 있는 PVC, CPE와 같이 수지에 사용됨으로써 큰 난연 상

승효과를 얻을 수 있어 많이 사용되어져 왔으며, 다음과 같은 반응 메카니즘에 의해 난연 상승효과를 나타낸다.



Sb_2O_3 와 HCl 의 반응은 흡열반응이므로 냉각효과를 부여하고 반응물인 SbCl_3 는 radical interceptor로서의 역할을 수행한다. 그리고 SbOCl 과 SbCl_3 가 할로젠을 기체상에서 더 머물게 하여 H/OH 라디칼의 반응을 향상시키고, SbCl_3 는 분자량이 커서 고분자 표면에 기체막을 형성한다. 또한 적용된 고분자에 따라 안티몬-할로젠화합물은 강한 Char를 형성하여 큰 난연 효과를 나타내는 것이다. 하지만 안티몬계 난연제는 가격이 불안정하고 연소시 유독가스를 배출하는 문제점과 비할로젠화, 저발연화 등의 요구가 높아져 다른 금속산화물의 연구가 진행중이다. 그 중 zinc borate($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)는 산화안티몬의 문제점을 상당히 해결한 halogen free 난연제로서 각광을 받고 있는 난연제이며, 할로젠을 포함한 수지에도 첨가하여 난연 상승효과를 얻을 수 있고, 연기 억제기능, 연소된 수지에 빠른 Char화 등 특성을 가지고 있어 부분적으로 또는 전체적으로 산화안티몬을 대체 할 수 있다. 산화안티몬과 zinc borate의 장·단점을 Table 4에 비교해 놓았다.

Table 4. Antimony Oxide와 Zinc Borate의 장·단점 비교

Antimony Oxide	Zinc Borate
Unsteady price	Stable price
Promotes smoke	Good smoke suppressant
Promotes afterglow	Inhibits afterglow
Effective flame retardant	Used either as a complete or partial replacement of Sb_2O_3
Toxic	Not considered toxic
Unusually not in Halogen-free systems	Can be used in Halogen-free
Operates in the gas phase	Operates in the condensed phase

난연제로 사용될 수 있는 붕소화합물은 붕산, 붕소, Barium borate 및 Zinc borate 등이 있으나 고분자 난연제로는 Zinc borate가 가장 많이 사용된다. Zinc borate는 주로 결정수, 결정구조 및 물리화학적 성질 등에 의하여 약 25가지가 알려져 있으나 현재 상업적으로 개발되어 있는 것은 Climax사의 $2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 U.S. Borax사의 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 등이 상품화되어 있다. 이들 붕소화합물들은 주로 산화안티몬의 대체용 또는 수산화알루미늄과 병용하여 할로겐 및 비할로겐 전선, Cable등에 많이 사용되고 있다.

몰리브덴화합물은 가소제의 종류나 첨가량에 의해서 달라지나 안티몬계 화합물과 달리 휘발성이 거의 없어 용축상에서 효과를 나타내는 것으로 보이며, char의 생성을 촉진한다. MoO_3 는 효과가 높으나 가격이 고가이기 때문에 값싼 담체의 표면에 코팅한 것이 주로 많이 사용되고 있다.

제 2절 실험 방법

1. XLPE 케이블 난연화

가. 난연 코팅액 제조 방법

(1) 난연제 및 기타 시약

사용 난연제는 TBBA(Tetrabromo bisphenol-A, 닛폰화학, 일본), 인계 난연제(AF100 S, (주)제이에스켄, 한국), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$, Aldrich, 미국), 삼산화 안티몬(Sb_2O_3 , 일성안티몬, 한국), Zinc Borate($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$, BORAX, 미국) 등 대표적인 유·무기 난연제를 선정하여 사용하였고, 바인더로는 KU-150(우레탄계)를 사용하였다. 기타 시약으로는 희석제(MEK, methyl ethyl ketone), 표면 첨가제(BYK-306), 습윤 분산제(Disperbyk-161) 등을 사용하였다.

(2) 난연 코팅액 제조

난연제에 따른 난연성 평가를 수행하기 위해 TBBA/ Sb_2O_3 , TBBA/Zinc Borate, $Mg(OH)_2$ /Zinc Borate, $Mg(OH)_2$ /AF100 S/Zinc Borate 배합 비율에 따라 난연 코팅액을 제조하여 비 난연 XLPE 케이블에 코팅하였다.

난연 코팅액 제조를 위하여 먼저, 바인더와 희석제인 MEK를 먼저 배합을 한 뒤, Homogenaizer를 이용하여 1분간 강하게 교반을 시켜 균일한 혼합액을 제조하였다. 균일하게 제조된 혼합액에 표면 첨가제를 첨가하여 5분간 교반 후, 습윤 분산제를 혼합하기 전에 사용 용제로 15%(고형분) 용액으로 희석하여 천천히 첨가하면서 교반하였다.

위의 과정으로 제조된 혼합액에 정해진 배합 비율에 따라 난연제를 첨가한 뒤 블밀 작업을 하여 고른 입도를 갖고 균일하게 분산된 난연 코팅액을 제조하였다.

Table 5. 난연 코팅액 배합 비율

Chemical	Amount
Flame retardant	15~30 parts
Binder	10~20 parts
Dispersing agent	1.5 parts
Leveling agent	1.8 parts
MEK	50 parts
Total	100 parts

나.
잘
을
케
매

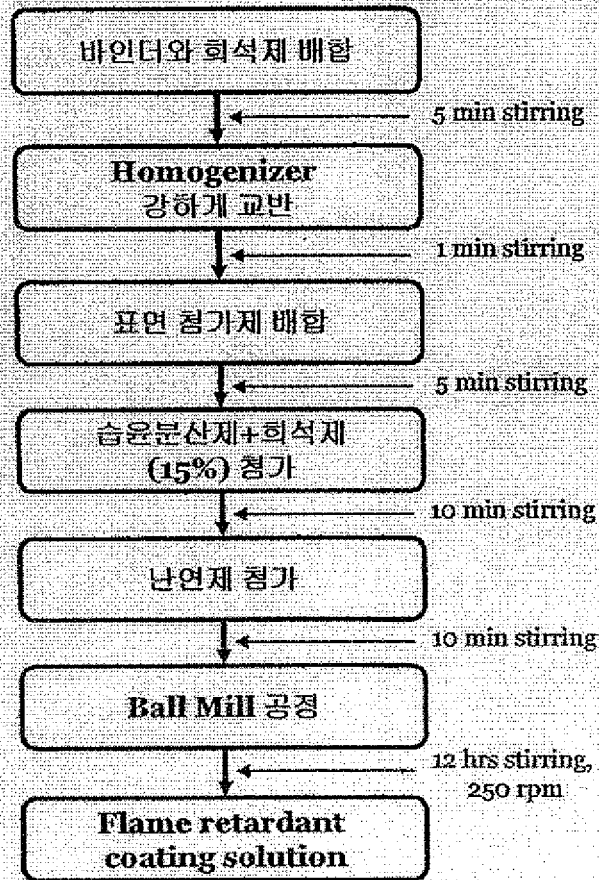


Figure 4. 난연 코팅액 배합 공정도.

나. XLPE 케이블 난연 코팅

난연 코팅을 하기 전, 비 난연 XLPE 케이블 표면을 알코올을 이용하여 이물질들을 잘 닦아낸 후, PE primer를 이용하여 표면 개질하였다. 개질된 비 난연 XLPE 케이블을 Drying oven에서 120℃, 2분간 건조시켰다.

균일하게 배합된 난연 코팅액을 딥 코팅용 용기에 넣고, 일정 크기로 자른 XLPE 케이블을 수직방향으로 고정하여 세운 후, 딥 코팅 장치를 이용하여 코팅하였다. 이때 코팅 속도는 너무 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으므로 적당한 속도를 유지

하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 코팅속도는 0.4m/min 정도가 적당하였다.

코팅액이 균일하게 코팅된 XLPE 케이블을 120℃의 Drying oven에서 2분간 경화시켰다.

각 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 코팅하여, 코팅 표면상태를 광학 현미경을 이용하여 살펴보았으며, Figure 6 ~ 9는 각각의 난연 코팅액에 따른 코팅 표면과 코팅 절단면을 나타낸 것이다. 전반적으로 코팅 표면은 균일하였으며, 코팅 두께는 대략 10~20 μ m 정도였다.

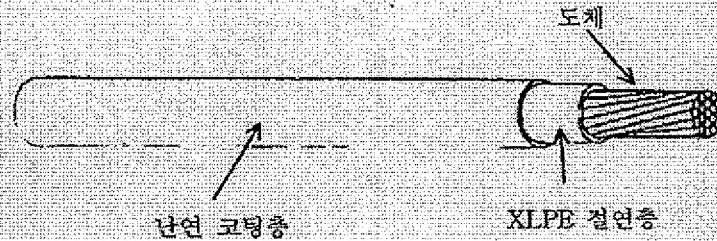


Figure 5. 난연 코팅 XLPE 케이블 도면.

광학 현미경 (BX41TF, Olympus, Japan)을 이용하여 각 난연 코팅액의 코팅 표면과 코팅 절단면을 고찰하였다. Figure 6은 TBBA/Sb₂O₃의 최적 혼합 비율인 1: 0.7 코팅액의 코팅 표면과 절단면으로 코팅 표면은 광택을 띠며, 코팅 표면이 깨끗하게 되었으며, 절단면 분석 결과 12 μ m ~ 15 μ m로 일정한 두께로 코팅되었다.

약 7 μ m 입도를 갖는 Zinc Borate를 사용하여 TBBA/Zinc Borate 코팅액을 배합하여 코팅 표면과 절단면을 고찰하여 Figure 7에 나타내었다. 약 3 μ m의 입도를 갖는 Sb₂O₃ 사용한 코팅 표면보다 거친 표면을 관찰하였으며, 코팅 두께도 15 μ m ~ 20 μ m으로 TBBA/Sb₂O₃보다 약 3 μ m ~ 5 μ m정도 차이를 보였다.

Figure 8은 Mg(OH)₂/Zinc Borate의 코팅 표면과 절단면을 나타내었다. 사용된 난연제 모두 무기계 난연제로서 Mg(OH)₂는 약 10 μ m 입도를 갖고, Zinc Borate은 약 7 μ m 입도를 갖는 것으로 코팅 표면을 100배 확대해 살펴본 결과 코팅 표면이 거칠고, 금속성 느낌을 주었다. 또한 코팅 두께는 입도 크기가 큰 Mg(OH)₂와 Zinc Borate를 같이 사용하였으나, 오히려 코팅 두께는 TBBA/Zinc Borate의 코팅 두께보다 약 5 μ m 정도 얇게 코팅되어 10 μ m ~ 15 μ m로 코팅되었다.

Figure 9의 Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate의 코팅 표면은 거칠지만, 고르게 코팅되었으며, 코팅 두께 또한 12 μ m ~ 15 μ m로 일정한 코팅 두께를 보였다.

Figure
표면

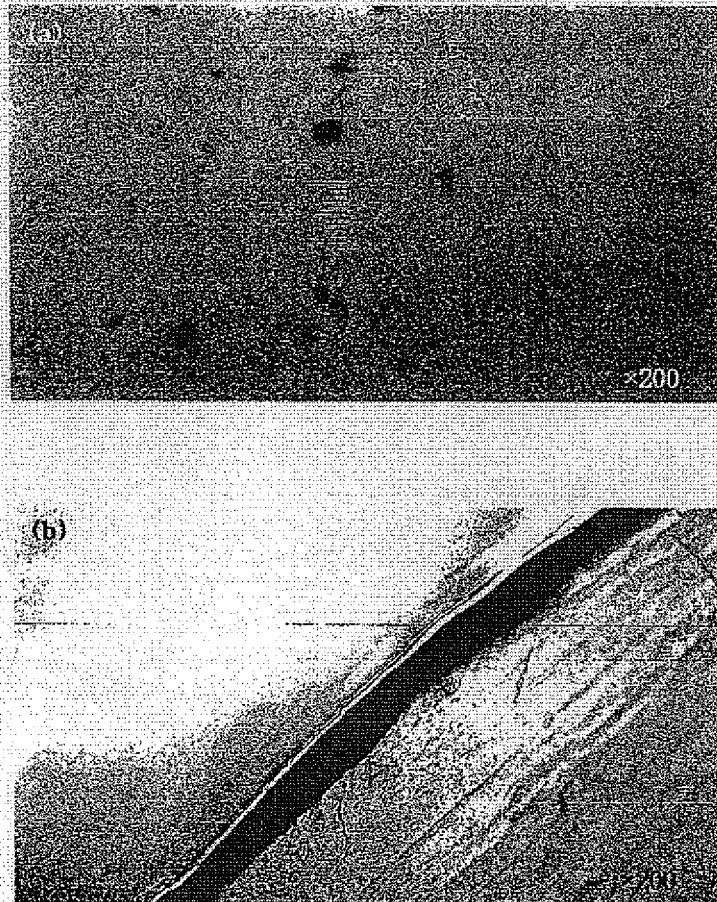


Figure 6. TBBA/Sb₂O₃가 1: 0.7로 코팅된 XLPE 케이블의 광학현미경 사진 (a)코팅 표면, (b)절단면.



Figure 7. TBBA/Zinc Borate가 1: 0.7로 코팅된 XLPE 케이블의 광학현미경 사진 (a) 코팅 표면, (b)절단면.

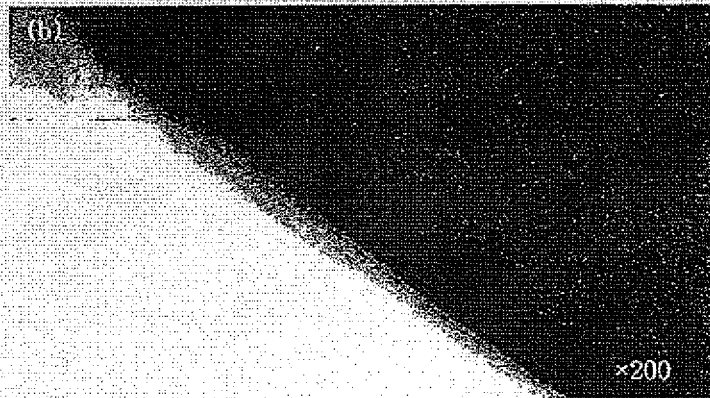
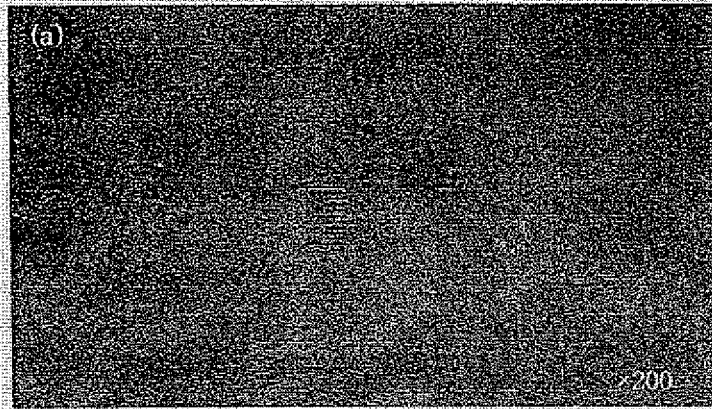


Figure 8. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zinc Borate}$ 가 1:0.6으로 코팅된 XLPE 케이블의 광학현미경 사진
(a) 코팅 표면, (b) 절단면.

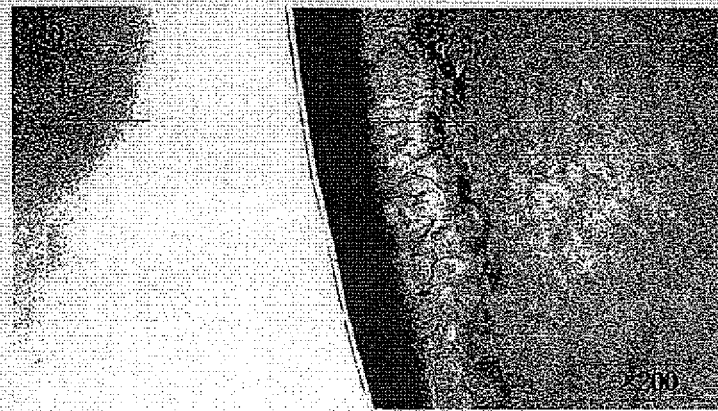
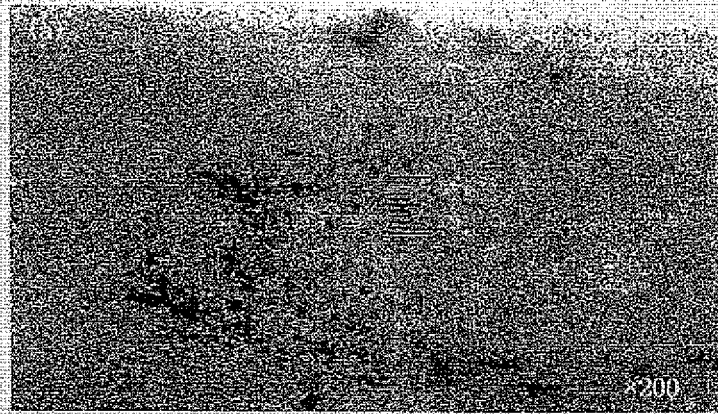


Figure 9. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{AF100 S}/\text{Zinc Borate}$ 가 1: 0.3: 0.6으로 코팅된 XLPE 케이블의 광학현미경 사진 (a)코팅 표면, (b)절단면.

다. 실험 장치

(1) UL-1581(VW-1) 연소 실험 장치

각 난연 코팅액이 코팅된 XLPE 케이블의 난연성을 평가하기 위해 UL(Underwriter's Laboratory) 규정에 의한 UL-1581(VW-1) 방법을 사용하였다. Figure 10에 나타난 바와 같이 W 300mm × D 350mm × H 600mm 3면이 막힌 챔버를 4m² 이상 되는 공간에 설치하여, ASTM D 5025-94 근거한 Tirrill burner를 사용하여 메탄가스(500W flame, ASTM D 5207-91)의 파란색 불꽃(불꽃 높이 125mm, 시편과 버너 끝간의 거리 40mm, 시편과 버너사이의 각이 20°)을 이용하여 시편을 15초간 가열, 15초 연소를 5번 반복 연소 실험을 수행하였다. 실험 방법에 대한 실험 조건을 Table 6에 간단히 나타내었으며, 실험 방법을 Figure 10에 나타내었다.

Table 6. UL-1581(VW-1) 연소 실험 조건

Flame temperature	Given by the 125mm/500W test flame.
Burner type	Laboratory burner(Tirrill burner)
Sample position and Length	Vertical/450mm
Flame duration	5cycles Each cycle 15sec. With a break of min 15sec, and max 60sec

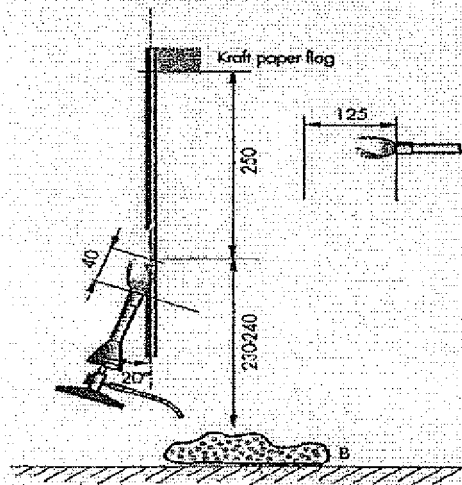


Figure 10. UL-1581(VW-1) 연소 방법.

2. 인테리어용 PVC 필름 난연화

가. 난연 코팅액 제조 방법

(1) 난연제 및 기타 시약

사용 난연제는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$, 일본), 삼산화 안티몬(Sb_2O_3 , 한국), Zinc Borate($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$, 미국) 등 대표적인 유·무기 난연제를 선정하여 사용하였고, 바인더로는 불포화폴리에스테르를 사용하였다. 기타 시약으로는 희석제(MEK, methyl ethyl ketone), 표면 첨가제(BYK-306), 습윤 분산제(Disperbyk-161) 등을 사용하였다.

(2) 난연 코팅액 제조

난연성분을 미리 배합 제조한 뒤 불포화폴리에스테르수지 30wt%와 희석용제 MEK 25wt%를 사용하여 일정하게 희석한 다음 습윤 분산제를 첨가하여 혼합을 시킨다. 교반된 수지조성물에 위에 조제된 난연 성분 40wt%를 넣고 충분히 습윤, 분산되도록 교반을 시킨다. 난연제가 첨가된 코팅액의 분산도를 조절하기 위해 밀(Mill)을 사용하여 입도가 균일하고 분산이 안정된 최종 난연 코팅액을 조제한다.

Table 7. 난연 코팅액 배합 비율

Chemical	Amount
Flame retardant	30~40 parts
Binder	20~40 parts
Dispersing agent	5~10 parts
Leveling agent	2 parts
MEK	10~30 parts
Total	100 parts

나. 인테리어용 PVC 필름 난연 코팅

대상 인테리어용 PVC 필름($T=0.11mm$ 에서 $0.20mm$)에 코팅하기 전 경화조건에 따라 난연 코팅액에 경화제(수지 성분 비율 5wt%)를 첨가하거나 첨가하지 않은 상태로 약 15분간 충분히 교반하여 사용하며, 롤 코터를 이용하여 건조두께 약 $5\mu m$ 내지 $30\mu m$ 두께로 코팅한다. 코팅한 인테리어용 PVC 필름은 열풍건조기를 이용하여 $45^\circ C$ 에서 약 1분간 완전 경화를 시킨 후 충분히 숙성($45^\circ C$, 148시간)시켰다.

충분히 숙성된 난연 인테리어용 PVC 필름은 최종사용법에 따라 점착제를 전사 코팅하며, 점착제의 잔류 솔벤트를 숙성을 통하여 제거하여 사용한다.

다. 실험

(1) $45^\circ C$

각 노

방검정공

어용 PVC

미터의 3

화석유가

하였다.

다. 실험장치

(1) 45° 마이크로버너 연소 시험 장치

각 난연 코팅액이 코팅된 인테리어용 PVC 필름의 난연성을 평가하기 위해 한국소방검정공사 규정에 의한 45° 마이크로버너 방법을 사용하였다. 난연 코팅을 한 인테리어용 PVC 필름은 2㎡ 이상의 필름에서 임의로 잘라낸 가로 35센티미터, 세로 25센티미터의 것으로 3개씩 만들어 사용하였다. 또한 연소시 사용한 가스는 KS M 2150(액화석유가스) 제4호에 적합한 가스를 사용하였으며, 버너의 불꽃 크기는 45mm로 실험하였다. 자세한 실험 장치의 규격을 Figure 11에 나타내었다.

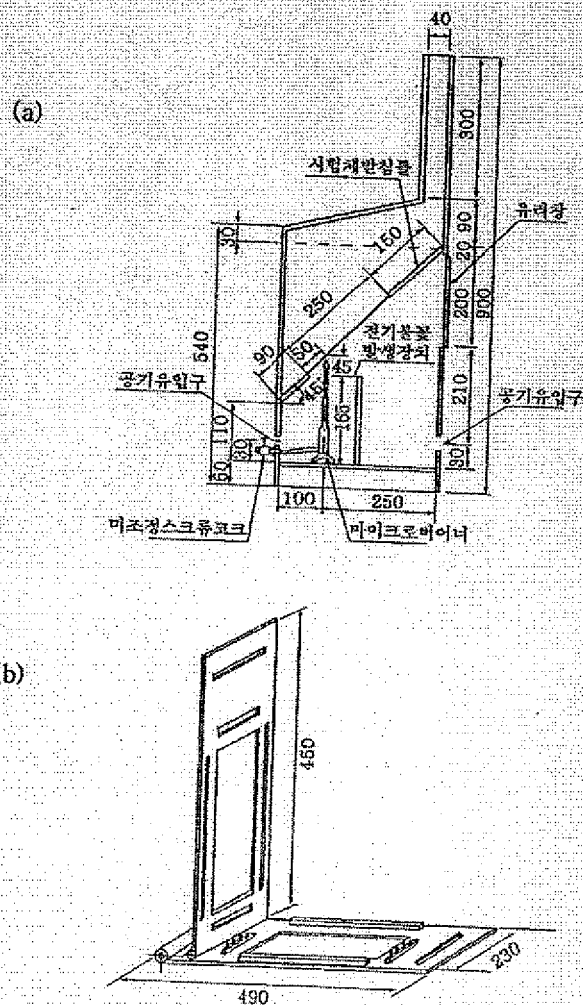


Figure 11. 45° 마이크로버너 연소 장치.
(a) 연소 시험장치, (b) 연소 시험체 받침틀

인테리어용 PVC 필름의 경우 한국소방검정공사의 방열제형식승인 및 검정기술 기준인 KOFEIS 0201에 의한 실험 조건을 규정하고 있으며 국가에서 엄격히 관리하고 있다. 인테리어용 PVC 필름의 경우 위의 조건 중 얇은 포에 해당하며 45mm 불꽃을 사용하여 60초 동안 연소시켜 아래의 실험 조건에 충족하는 제품에 한하여 형식승인 해주고 있다. Table 8은 한국소방검정공사 방열제형식승인 및 검정기술 기준에 얇은 포 실험 검정 기준을 나타내었다.

Table 8. 45° 마이크로버너 연소 실험 조건

실험 기준	성능 조건
*잔염시간(sec)	3초 이내
**잔진시간(sec)	5초 이내
탄화면적(cm)	30 cm ² 이내
탄화길이(cm)	20 cm 이내
접염횟수	3회 이상

- * 잔염기간 : 버너의 불꽃을 제거한 때부터 불꽃을 올리면 연소하는 상태가 그칠 때까지의 시간을 말한다.
- ** 잔진시간 : 버너의 불꽃을 제거한 때부터 불꽃을 올리지 아니하고 연소하는 상태가 그칠 때까지의 시간을 말한다.

제 3절 실험 결과

1. XLPE 케이블 연소 테스트

TBBA/Sb₂O₃의 무게비(wt%)에 따라 배합된 유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 딥 코팅하여 UL-1581(VW-1)의 규정에 근거 난연성을 평가하여 그 결과를 Table 9에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃의 비율이 1:0.6이하에서는 난연 등급 이하의 결과가 나왔으며, 1:0.7이상부터 난연 효과가 나타났다. 그러나 난연성이 우수한 TBBA만을 코팅한 시편과 Sb₂O₃만을 코팅한 결과 비난연 XLPE 케이블과 차이를 보이지 않았다. 실험 결과는 난연제가 서로 혼합되었을 경우, 유·무기계 난연제의 복합에 따른 난연 상승효과에 의한 것이라 해석하였다.

실험 결과 Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었으며, 할로겐 화합물과 병용시 시너지 효과에 의하여 적은 양을 사용하더라도 좋은 성능의 제품을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 9. Sb₂O₃ 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	[TBBA]/[Sb ₂ O ₃]	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.5	good	fail
4	1/0.6	good	fail
5	1/0.7	good	pass
6	1/0.8	good	pass
7	1/0.9	good	pass
8	1/1.0	good	pass

TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)에 따라 제조된 유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 딥 코팅하여 난연성을 평가한 결과를 Table 10에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃ 실험 결과와 동일한 1: 0.7 이상에서 난연 효과를 나타냈다. Zinc Borate의 경우 Sb₂O₃보다 난연 효과는 다소 미비하나 연소시 할로겐 가스의 발생이 없어 산업시설이나 인체에 유해하지 않으며, 역연 효과 또한 뛰어나 Sb₂O₃를 대체할 물질로 평가받고 있어 본 실험에서 난연 보조제로 난연 효과가 우수한 Sb₂O₃보다 환경 친화적이며 역연 효과가 뛰어난 Zinc Borate를 사용하였다.

Table 10. Zinc Borate 함량에 따른 난연 코팅액의 난연효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	(TBBA)/(Zinc Borate)	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	fail
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	good	pass

TBBA의 경우 가장 대표적인 할로젠계 난연제로 인체의 유해성 등으로 앞으로 사용 규제가 예상되며, 열화시 고온의 탄화수소나 할로젠화 탄화수소에 의해 XLPE 케이블의 절연체에 영향을 주어 기계적인 물성 저하를 일으킨다. 따라서 초기 열 분해 온도가 350℃인 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 사용하여 앞서 실험한 같은 조건으로 Zinc Borate와 배합비율에 따른 난연성을 평가하여 Table 11에 나타내었다.

$Mg(OH)_2$ /Zinc Borate 배합비율에 따른 난연성은 Zinc Borate의 증기에 따라 난연성이 계속 증가하는 것이 아니라 1: 0.7이상부터 난연 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 난연 효과가 떨어지는 이유로는 연소시 탄화막 형성이 이루어지지 않기 때문이며, 무기계 난연제인 Zinc Borate의 배합비율이 높아질수록 오히려 부착력의 저하를 가져와 코팅층과 기재사이에 크랙(crack)이 발생하여 열 분해시 가연 가스의 공급으로 인한 연소 확대로 난연성이 떨어지는 것으로 보인다.

Table 11. $Mg(OH)_2$ 와 Zinc Borate 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

보다
탄화막 형
첨가하였
0.2에서
가량이 1
Borate/Al

Table 11:

Run

1

2

3

4

5

비 난
XLPE 캐
파가 이루
루어지는

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	[Mg(OH) ₂]/[Zinc Borate]	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	pass
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	bad	fail
6	1/0.9	bad	fail

보다 우수한 난연 효과 및 유연성을 위하여 사용한 난연제의 양을 반으로 줄이고, 탄화막 형성에 의한 난연 효과가 뛰어난 인계 난연제인 AF100 S를 배합비율에 따라 첨가하였다. Mg(OH)₂/Zinc Borate의 비율은 1: 0.3으로 고정하고 AF100 S의 비율을 0.2에서 1.0으로 올리며 난연성을 평가하여 Table 12에 나타내었다. AF100 S의 첨가량이 1: 0.3: 0.6이상에서 난연 효과를 나타냈다. 실험 결과, Mg(OH)₂/Zinc Borate/AF100 S의 비율이 1: 0.3: 0.6 일 때 최적 배합비율이었다.

Table 12. AF100 S 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	[Mg(OH) ₂]/[Zinc Borate] /[AF100 S]	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.3/0.2	good	fail
2	1/0.3/0.4	good	fail
3	1/0.3/0.6	good	pass
4	1/0.3/0.8	good	pass
5	1/0.3/1.0	good	pass

비 난연 XLPE 케이블과 난연 코팅 XLPE 케이블의 연소 테스트 결과 비 난연 XLPE 케이블의 경우 연소 후, 약 15초에서 20초 사이에 발화가 이루어져 발꽃의 전파가 이루어졌으며, 난연 코팅 XLPE 케이블의 경우 60초 연소 후 3초안에 소화가 이루어지는 우수한 난연 효과를 보였으며, 실험 결과를 Figure 12에 나타내었다.

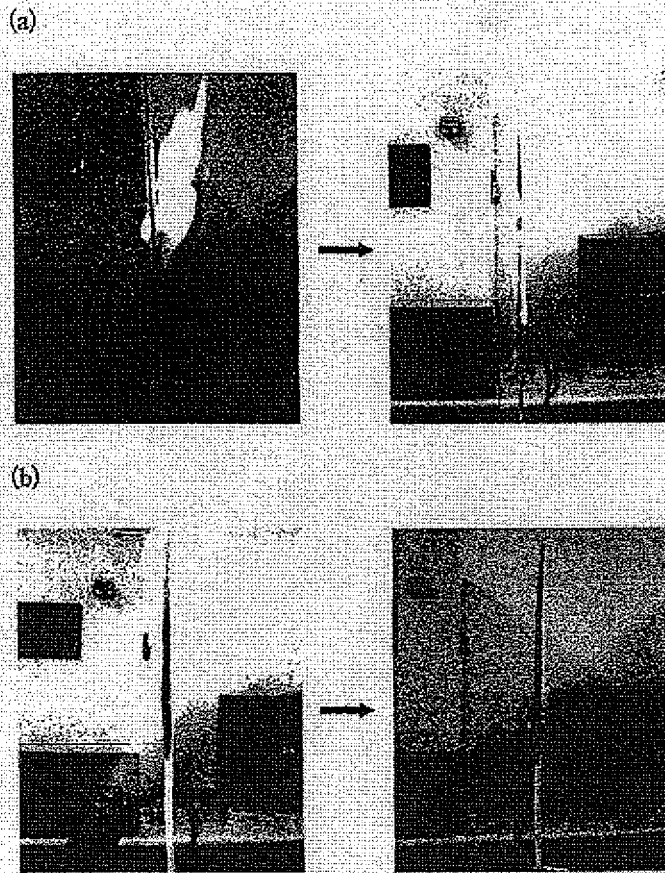


Figure 12. 비 난연 XLPE cable에 코팅된 유·무기 복합 난연 코팅액 난연성 평가.
(a) 코팅 전, (b) 코팅 후.

각 코팅액 중 난연 효과가 가장 좋은 $Mg(OH)_2/AF100$ S/Zinc Borate(1: 0.3: 0.6)를 선택하여 연소 실험 후, 탄화층을 광학 현미경을 사용하여 연소 표면을 관찰하여 Figure 13에 나타내었다. (a)는 연소 실험 전의 코팅 표면을 100배 확대한 것이며, (b)는 연소 실험 후, 코팅 표면의 탄화막을 100배 확대한 것이며, (c)는 연소 실험 후, 코팅 표면의 탄화막을 200배 확대한 그림이다. (c)에서 보듯이 부분적으로 탄화막에 금속성 물질이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 검게 보이는 부분은 XLPE 절연체와 AF100 S가 연소하면서 생성된 탄화층이며, 금속성 물질은 $Mg(OH)_2$ 와 Zinc Borate의 산화물로 보인다. 실험 결과 유·무기 복합 난연제의 난연 상승작용에 의한 난연 효과를 관찰할 수 있었다.

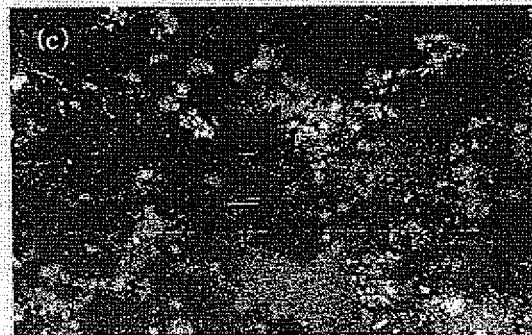
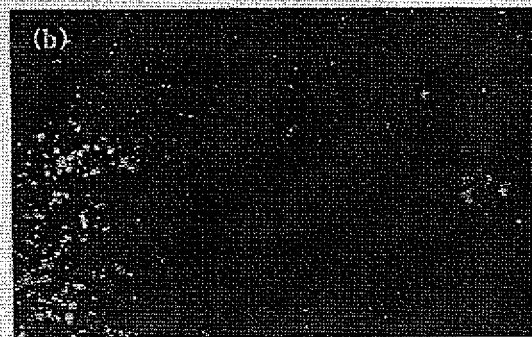
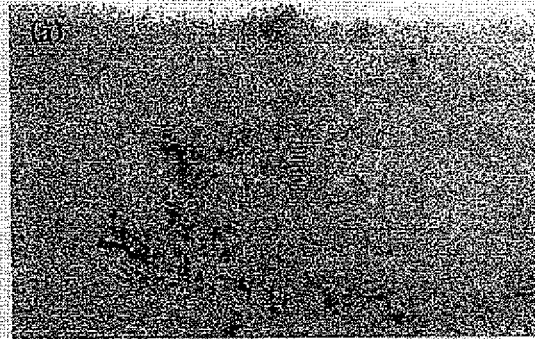


Figure 13. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{AF100 S}/\text{Zinc Borate}$ 가 1: 0.3: 0.6으로 코팅된 XLPE 케이블의 광학현미경 사진 (a)연소 실험 전 코팅 표면($\times 100$), (b)연소 실험 후 코팅 표면($\times 100$), (c)연소 실험 후 코팅 표면($\times 200$).

2. 인테리어용 PVC 필름 연소 테스트

Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃의 비율에 따라 인테리어용 PVC 필름에서의 난연성 평가를 한국소방검정공사의 형식승인 및 검정기술기준 KOFEIS 0201 규정에 근거하여 고찰하였다. 실험 결과 Mg(OH)₂, Zinc Borate, Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었으며, 각각의 난연제를 병용하여 사용하였을 경우 시너지 효과에 의한 난연성이 나타났다. Zinc Borate의 경우 Sb₂O₃보다 난연 효과는 다소 미비하나 연소시 할로젠 가스의 발생이 없어 산업시설이나 인체에 유해하지 않으며, 억제 효과 또한 뛰어나 Sb₂O₃를 대체할 물질로 평가받고 있다. 본 실험에서 난연 보조제로 난연 효과가 우수한 Sb₂O₃와 환경 친화적이며 억제 효과가 뛰어난 Zinc Borate를 병용하여 사용하였다.

실험 결과 Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃ 일정배합비로 혼합하여 사용하였을 때 탄화면적 및 진열시간이 기준이하로 들어가는 걸 볼 수 있었다.

Table 13. Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃ 종류에 따른 난연성 평가

Run	Raw Materials	KOFEIS 0201		
	[Mg(OH) ₂]/[ZB]/[Sb ₂ O ₃]	진열시간 (sec)	탄화면적 (cm ²)	탄화길이 (cm)
1	3/0/0	6	42	15
2	0/3/0	10	51	13
3	0/0/3	8	39	11
4	1/1/1	2	31	12

위의 실험 조건에서 알 수 있었듯이 한가지 난연제를 사용하였을 때보다 세가지 성분의 난연제를 배합하여 사용하였을 때가 난연 효과가 우수하게 나오는 것을 알 수 있었다. 실험 결과 Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃ 1:2:2에서 난연성이 가장 좋게 나왔으며, 원가 등 모든 면에서 가장 최적의 배합비임을 알 수 있었다. 난연제의 함량이 증가할수록 코팅액 배합시 상분리 및 코팅 표면이 고르지 않게 나오며 난연성 또한 일정 함량이상 비슷한 효과를 보였다. 또한 Mg(OH)₂의 배합이 많아지게 되면 오히려 탄화면적의 확대 및 연소시 진열 시간이 증가하는 경향을 보였으며, Sb₂O₃의 양이 증가할수록 난연 효과는 좋아지나 연소시 유해가스의 발생량이 많아져 장비의 부식 및 인체 안전성에 영향을 줄 수 있다.

Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃ 종류에 따른 난연성을 평가하여 Table 14에 나타내었다.

Table 14. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /Zinc Borate/ Sb_2O_3 배합비에 따른 난연성 평가

Run	Raw Materials	KOFEIS 0201		
	$[\text{Mg}(\text{OH})_2]/[\text{ZB}]/[\text{Sb}_2\text{O}_3]$	잔염시간 (sec)	탄화면적 (cm^2)	탄화길이 (cm)
1	1/1/1	2	31	12
2	2/1/1	4	35	11
3	1/2/1	1	41	13
4	1/1/2	1	32	12
5	1/2/2	0	26	13
6	2/2/1	1	31	12
7	2/2/2	0	29	10

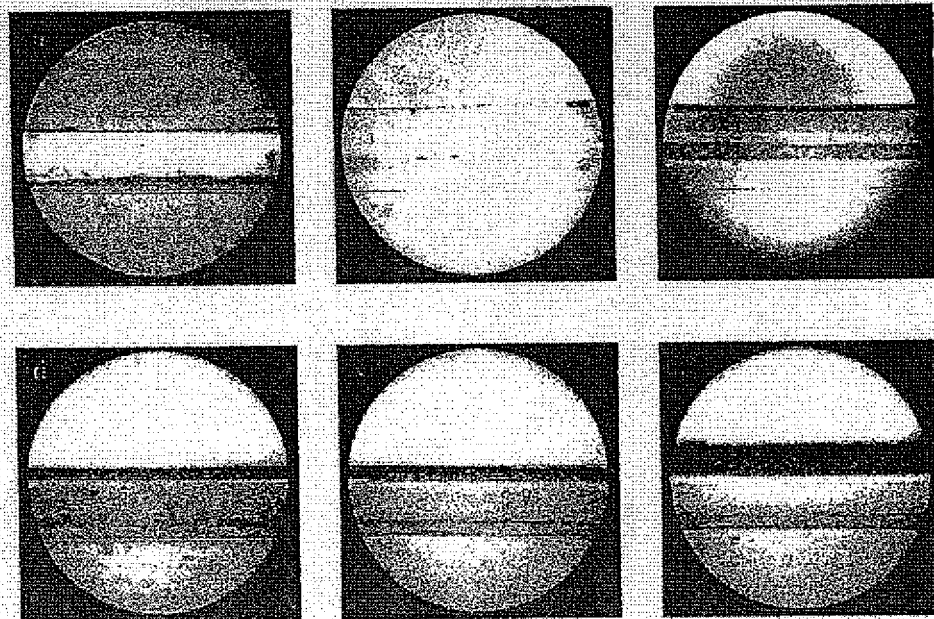


Figure 14. 코팅 횟수에 따른 코팅층 두께 변화.

(a) 비난연, (b) 1회 코팅, (c) 2회 코팅, (d) 3회 코팅, (e) 4회 코팅, (f) 5회 코팅

또한 현장에서 사용될 최적의 코팅층 두께를 알아보기 위해 코팅층에 따른 난연성을 평가하여 Table 14에 나타내었다. 광학 현미경 (BX41TF, Olympus, Japan)을 이용하여 코팅 횟수에 따른 코팅층 두께를 고찰하였다. 코팅에 사용된 코팅 bar는 #12 (wet thickness, $30\mu\text{m}$)를 사용하였고, 코팅 후 열풍건조기에서 충분히 건조, 경화하였다.

경화된 코팅 필름은 날카로운 칼을 이용하여 코팅층이 파괴되지 않도록 절단하여 두께를 비교하기 위하여 일정한 두께의 실리콘 sheet에 붙여 비교하였다. Figure 14 (b)에서 알 수 있듯이 1회 코팅의 경우 코팅을 안한 경우와 별 차이를 보이지 않을 정도로 얇게 코팅되는 것을 볼 수 있다. 난연성 또한 1회 코팅의 경우 코팅을 하진 않은 시편과 비슷한 결과를 보였다.

코팅의 횟수가 증가할수록 코팅층 두께는 일정한 비율로 증가하는 걸 볼 수 있다. 코팅이 너무 두껍게 될 경우 필름의 유연성 및 경화 속도에 안좋은 영향을 미치며, 난연성 평가시 불꽃 저지효과가 커져 탄화면적의 확대를 가져오는 것을 알 수 있었다.

Table 14. 코팅 횟수에 따른 코팅층 두께 및 난연성 평가

코팅 횟수	코팅층 두께 (μm)	KOFEIS 0201		
		잔염시간 (sec)	탄화면적 (cm^2)	탄화길이 (cm)
1	5	6	42	18
2	10	1	26	15
3	20	0	29	11
4	45	0	39	12
5	90	0	47	13

코팅횟수에 따른 난연성 평가에서 탄화면적 및 필름의 유연성에서 가장 최적의 조건은 #12 bar로 2회 ~ 3회 코팅이었으며, 경화 후 최고의 성능을 보인 코팅층 두께는 대략 10 ~ 20 μm 두께로 코팅 되었을때 가장 우수한 난연 효과를 보였다.

제 3 장 결 론

유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블과 인테리어용 PVC 필름에 적용하여 코팅 표면 특성, 난연성, 등을 광학 현미경 및 연소 실험 장치를 사용하여 자세히 고찰하였다.

XLPE 케이블의 경우 각 난연 코팅액의 코팅 표면을 고찰한 결과, TBBA를 사용한 경우 코팅 표면이 깨끗하였으며 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다. 모든 코팅층의 두께는 약 10 ~ 20 μ m로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅층 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다. 또한 무기계 난연제가 많이 함유 될수록 연소 테스트 시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

TBBA/Sb₂O₃, TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)가 1: 0.7 이상부터 난연 효과를 보였으며, 1: 0.9, 1: 1.0 의 경우에서는 자기 소화성(점화 후 3초 이내에 소화)을 보였다. 난연성이 우수한 TBBA만을 사용한 결과 비난연 시편과 차이를 보이지 않았으며, Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었다. Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우는 무게비(wt%)가 1: 0.5, 1: 0.6 에서 난연 효과를 보였으나, 1: 0.7 이상에서는 난연 효과가 떨어지는 현상을 보였다. Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate의 경우는 AF100 S의 첨가량이 증가할수록 난연 효과가 향상되었다.

인테리어용 PVC 필름의 경우 한가지 난연제만을 사용하였을 경우 난연 효과를 볼 수 없었으며, Mg(OH)₂/Zinc Borate/Sb₂O₃를 1:2:2의 배합비로 사용하였을 경우 우수한 난연 효과를 보였다. 또한 코팅횟수에 따른 난연성 평가에서는 코팅 횟수가 증가할수록 난연 효과는 증가하나 필름의 유연성 및 코팅 표면에 문제가 발생하였다. 코팅층이 두꺼워질수록 난연성은 좋아졌으나, 한국소방검정공사에서 규정한 탄화민적은 점차 증가하는 현상을 보였다. 이는 필름 뒤쪽에 코팅되어 있는 난연성분에 의한 불꽃 저지 효과로 앞쪽의 난연층이 되어있지 않은 PVC필름의 연소로 인한 것으로 보인다. 따라서 코팅층 두께 약 10 ~ 20 μ m에서 우수한 난연 효과 및 필름의 유연성을 보였으며, 경제적 측면에서도 적당한 코팅층 두께로 고찰되었다. 현재 위의 난연제 성분배합은 한국소방검정공사에 의해서 형식승인을 받은 상태이며, 인테리어 PVC 필름 생산업체와 라인테스트 및 사업성 검토 등 다방면으로 사업화를 추진 중이다.

증빙서류

1. 형식승인서
2. 국제특허 출원서
3. 제품사진 (방열재, 난연 코팅액)

(별지 제2호 서식)

제004-03-118호

형 식 승 인 서

신청인 성명 : 하진옥 외 1

성호 : (주)유진텍21

주소 : 충남 아산 진창 읍내 산646 순천향대학창업보육센터

소방법 제50조제1항 및 소방용기계·기구등의형식승인등에관한규칙
제9조의 규정에 의하여 다음과 같이 그 형식을 승인 합니다.

1. 종 방염제 (방염성물질)
2. 형 식 방염성물질(비내재타성, 방염처리대상물: Poly Vinyl Chloride 필름 100%)
3. 형식승인번호 영 04-3
4. 부 관공업소유권의 분쟁이 발생할 우려가 있거나 기술상 또는 기능상 흠이 생길 우려가 있는 경우 본 형식승인은 취소 될 수 있음.

2004년 03월 05 일

한 국 소 방 검 정 공 사 사 장



2024-070119
93.12.20 승인

210mm X 297mm

HANOL LAW OFFICES
LEGAL GROUP (17F)
TEL: 82-2-6203-1020
FAX: 82-2-6203-1026

HANOL
한일특허사무소
서울시 강남구 삼성동 158-9
도산공원타워 17층 (우) 135-073

HANOL LAW OFFICES
IP GROUP (17F)
TEL: 82-2-6203-1020
FAX: 82-2-6203-1026

Seo Hee Lee
Tel: 82-2-6203-1020
hlee@hanolip.com

2003. 04. 17.

수 신 : 주식회사 유진텍이십일
참 조 : 화 진 속 교수님
발 신 : 이 세 진 변리사
제 목 : 국제특허출원 완료보고

당소접조번호 : 07000019

당소에 처리하신 하기 국제특허출원을 완료하고 그 내역을 아래와 같이 알려드립니다.

출원일자	2003년 04월 14일	출원번호	PCT/KR03/00757
출원인	주식회사 유진텍이십일, 화진속		
	단연성 코팅액 조성물 및 그 제조방법		
발명의 명칭	FLAME RETARDANT COATING COMPOSITION AND METHOD OF PREPARING THE SAME		
발명자	화진속, 하진현, 홍지녀, 조승현		
우선권 번호	10-2002-0075448	우선일자	2002년 11월 29일
국제특허출원기간	2004년 06월 29일		
국내단계출원기간	2004년 07월 29일 또는 2005년 05월 29일(국제특허출원사정구한 경우)		

본건에 대한 추후 진행상황은 발생하는 대로 알려드리겠습니다. 특허청으로부터 출원번호통지서가 접수되는 대로 송부해 드리겠습니다.

한일특허사무

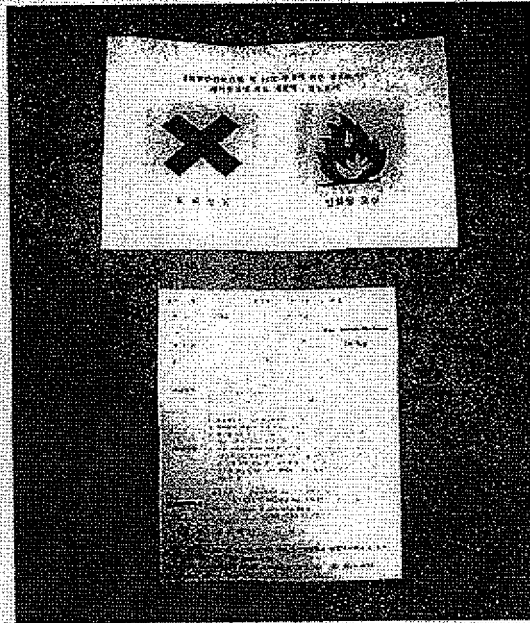


SJL/sbl/mjk

첨부서류 : PCT출원서 사본 1부, 끝.

Note : 출원인의 주소 또는 명칭(성명)에 변경되는 경우, 당소로 연락을 주셔야 할부 1종 등의 사유에 서류송달 불능으로 인한 불이익을 방지할 수 있습니다.

< 방염제 사진 >



< 난연 코팅액 사진 >

